

УДК 614.842.615

В.М.ЖАРТОВСЬКИЙ, д-р техн. наук, В.П.БУТ,  
Ю.В.ЦАПКО, канд. техн. наук, О.Г.БАРИЛО

*Український науково-дослідний інститут пожежної безпеки МНС України, м.Київ*

## **ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ВОГНЕЗАХИСНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ДЕРЕВИНИ ПРОСОЧУВАЛЬНИМИ КОМПОЗИЦІЯМИ**

Наводяться результати досліджень вогнезахисних властивостей просочувальних засобів для деревини та встановлено посилюючий характер дії солей на інтенсивність випромінювання  $C_2$ -радикалів. Проведено дослідження процесу термодеструкції вогнезахисної деревини, за результатами яких визначено оптимальні умови проведення процесу піролізу. Методом хроматографії здійснено якісний і кількісний аналіз одержаних продуктів.

Проблема боротьби з пожежами та профілактика виникнення їх у зв'язку з широким використанням у будівництві деревини, що відноситься до горючих матеріалів, обумовило прийняття нормативного документу ДБН В.1.1-7-2002 [1], де вказано, що у будинках дерев'яні елементи горючих покриттів (крокви, лати) повинні оброблятися засобами вогнезахисту, які забезпечують І групу вогнезахисної ефективності згідно з ГОСТ 16363 [2].

Вогнебіозахист деревини капілярним просоченням, забезпечує високу вогнезахисну ефективність і повинен створити умови досягнення необхідної якості захисного покриття і тривалості безпечної експлуатації об'єктів [3]. Сутність вогнезахисту антипіренами ґрунтується в гальмуванні процесів займання целюлози, коли температурний інтервал поширюється, константи швидкості реакцій знижуються, зменшується і ефективна енергія активації [4]. Однак всі аспекти даного механізму досконало не визначені, до того ж з'явилися нові засоби вогнебіозахисту деревини, які мають принципову відміну від традиційних. Тому актуальним науковим завданням залишається дослідження щодо механізму вогнезахисної ефективності деревини антипіренами та антисептиками.

Для комплексного захисту деревини від загоряння і біологічного руйнування запропоновано невелику кількість препаратів, зокрема суміш сульфату амонію, діамонійфосфату і фтористого натрію (вогнезахисна композиція МС), або ортоборату натрію і борної кислоти (вогнезахисна композиція ББ), та суміш карбонату натрію і борної кислоти (вогнезахисна композиція БС), які забезпечують лише ІІ групу вогнезахисної ефективності згідно ГОСТ 16363, до того ж композиція МС вміщує високонебезпечну речовину у рецептурі вогнебіозахисного препарату, зменшують перспективу їх використання для вогнезахисту будівельних конструкцій з деревини. На теперішній час з'явилися ефе-

ктивні просочувальні композиції (суміші), зокрема композиція з антипірену (фосфати та сульфати амонію) та антисептика полімерного походження (полігексаметиленгуанідінфосфат) – ДСА-1, яка забезпечує І групу вогнезахисної ефективності згідно ГОСТ 16363 [2]. У випадку застосування ДСА-1 після випаровування вологи з деревини утворюється полімерна плівка, яка перешкоджає виходу антипірену з деревини на поверхню. При цьому проходить зміна механізму його вимивання. Рух водного розчину антипірену в капілярах деревини змінюється на дифузійну проникність тільки води через полімерну плівку, що призводить до зменшення швидкості вимивання.

З цією метою необхідно було дослідити механізм вогнезахисної ефективності антипіренів на основі фосфатів та сульфатів амонію для деревини за допомогою термічного та спектроскопічного аналізу, газової хроматографії.

Ефективність антипіренів для конкретного матеріалу визначається рівнем їх вогнезахисної здатності і обумовлюється [4, 5]:

- розкладом антипіренів під дією температури з поглинанням тепла та виділенням негорючих газів;
- зміною напрямлення розкладу деревини в сторону утворення негорючих газів і важкогорючого коксового залишку;
- гальмування окислення в газовій і конденсованій фазі;
- утворенням на поверхні деревини теплозахисного шару коксу.

Для оцінки вогнезахисної ефективності просочувальних засобів проведено дослідження термодеструкції деревини, що була оброблена сумішшю антипіренів (20% діамонійфосфату, 5% сульфату амонію), що входять до вогнезахисного засобу МС та вогнезахисною композицією ДСА-1 за ТУ У 24.6-32528450-001-2003.

Для одержання газоподібних продуктів термічної деструкції розроблено і виготовлено спеціальне обладнання на базі трубчастої електричної печі з терморегулятором, у якій можна підтримувати температуру до 800 °С з точністю  $\pm 10$  °С. Термічну деструкцію зразків матеріалів проводили в циліндричному сталевому реакторі (рис.1) внутрішнім діаметром 40 мм, робочий об'єм якого становить 0,5 дм<sup>3</sup>. Зразок досліджуваного матеріалу розташовують у корпусі 4 між поршнями 3 і 5 та підтискують пружиною 6. Реактор з обох боків закривається кришками 2 та 7, в одній з яких є штуцер 8 для виходу газів, а в другу вмонтовано термопару 1, спай якої розташовується посередині реактора.

Схему установки для відбирання газоподібних продуктів термічної деструкції матеріалів наведено на рис.2.

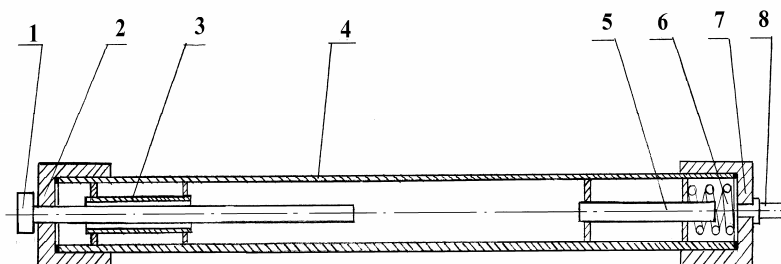


Рис. 1 – Схема реактора для термічної деструкції зразків матеріалів:  
1 – термопара; 2, 7 – кришки; 3, 5 – поршні; 4 – корпус; 6 – пружина; 8 – штуцер.

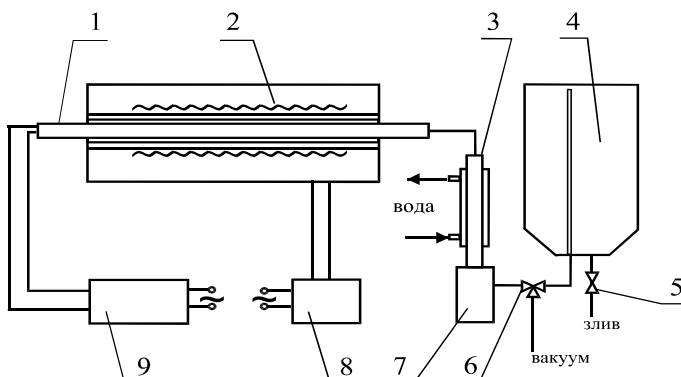


Рис. 2 – Схема обладнання для відбирання газоподібних продуктів термічної деструкції матеріалів: 1 – реактор; 2 – трубчаста піч; 3 – теплообмінник; 4 – газозбірник; 5, 6 – крани; 7 – ємність для збирання конденсату; 8 – терморегулятор; 9 – мілівольметр.

У трубчастій печі 2 розташовано реактор 1, сполучений через теплообмінник 3 з ємністю 7, до якої через триходовий кран 6 приєднано скляний газозбірник 4, заповнений насиченим розчином хлориду натрію. Використання такого розчину зумовлено незначною розчинністю газів у ньому порівняно з їх розчинністю у воді, завдяки чому склад одержуваної газової суміші під час її надходження в газозбірник 4 зазнає мінімальних змін. Слід зазначити, що використання з цією метою еластичних газозбірників, виготовлених з полімерних матеріалів, недоцільне через значну їх проникність для водню та інших газів.

Для проведення термодеструкції досліджуваного матеріалу і відбирання утворюваних газових сумішей виконують такі операції:  
завантажують зразок досліджуваного матеріалу в реактор 1;

вакуумують систему до залишкового тиску не більше 1кПа, контролюючи тиск у системі за показаннями вакуумметра;  
подають воду в кожух теплообмінника 3;  
нагрівають піч 2 до заданої температури;  
симетрично розташовують реактор 1 у печі 2 і підключають контакти розташованої в ньому термопари до мілівольтметра 9;  
після вирівнювання тиску в реакторі з атмосферним переводять кран 6 у положення «реактор - збірник» і відкривають кран 5. Газоподібні продукти надходять у збірник 4, а розчин хлориду натрію через кран 5 витікає у спеціальну ємкість. Продукти деструкції, які за нормальних кліматичних умов є рідкими, конденсуються у теплообміннику 3 і збираються в ємкості 7.

Після закінчення збирання одержаних продуктів збірник 4 через кран 5 заповнюють насиченим розчином хлориду натрію, яким газова суміш витискується у пробовідбірник.

Застосування розробленого обладнання дає змогу протягом одного досліду одержати і зібрати до 3 дм<sup>3</sup> однорідної газової суміші продуктів піролізу досліджуваного матеріалу.

Склад продуктів термічної деструкції залежить від багатьох умов: виду рослинного матеріалу, вологості, температури, динаміки надходження повітря тощо. Найвищий вміст горючих компонентів - у газоподібних продуктах, які утворюються внаслідок піролізу (термічного розкладу без доступу повітря).

З метою визначення області температур, за яких термічна деструкція матеріалів відбувається найбільш інтенсивно, проводилось попереднє термогравіметричне дослідження процесів термічної деструкції в динамічному режимі із застосуванням дериватографа Q-1500 D. Якісний і кількісний склад цих сумішей визначали газохроматографічним методом з використанням газового хроматографа ЛХМ-7А.

Безпосередні дані щодо процесів, що відбуваються у зразках матеріалів під час їх нагрівання в динамічному режимі, одержано в результаті термогравіметричних досліджень. Досліджували зразки тирси соснової деревини, а також обробленої вогнезахисними засобами МС та ДСА-1 в атмосфері повітря нормального складу (вміст кисню – 21 % об.). У всіх дослідях маса зразка становила 190 мг, швидкість нагрівання – 5 градусів на хвилину, зразок порівняння – порошок  $\alpha$ -корунду, матеріал тиглів – алунд, чутливість гальванометрів: DTA – 250 мкВ, DTG – 500 мкВ. Результати аналізу досліджуваних матеріалів ілюструються (рис.3-5).

У всіх досліджених зразках за температур до 100 °С, відбуваються ендотермічні процеси, які супроводжуються втратою їх маси. Такі процеси зумовлюються випаровуванням хімічно незв'язаної води без

деструкції матеріалу зразків. Крім того, органічні речовини втрачають конституційну воду (ендоефект з максимумом при 190 °С на рис. 3 з додатковою втратою маси). Температури, за яких починається інтенсивна деструкція, тобто спостерігається швидка втрата маси зразків, суттєво не відрізняються і становлять 200-215 °С. Однак характер і послідовність термічних ефектів (криві DTA) для кожного матеріалу особливі, що пов'язане з відмінностями їх хімічного складу (рис.3-5).

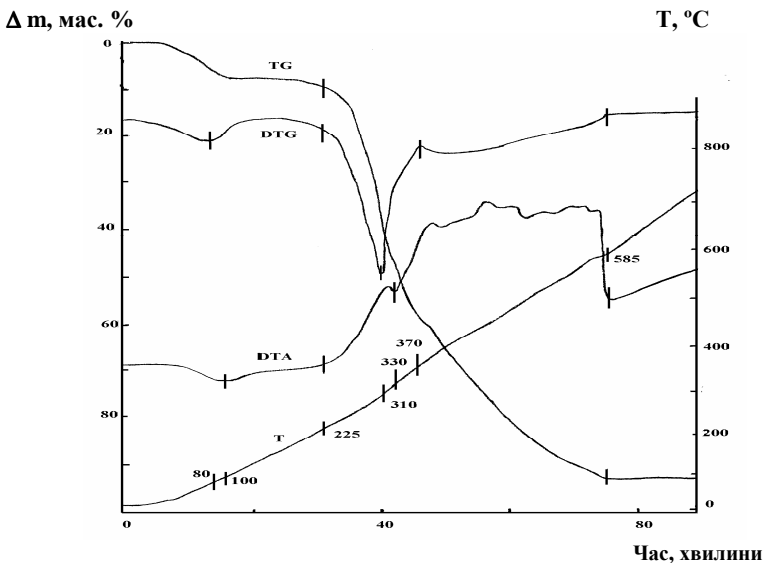


Рис. 3 – Криві термогравіметричного аналізу зразків необробленої соснової деревини в нормальній повітряній атмосфері

У зразку незахищеної деревини поряд з ендотермічними процесами піролізу (відщеплення летких продуктів) навіть за порівняно невисоких температур відбуваються екзотермічні окиснювальні процеси, про що свідчить хід кривої DTA в області першого піка кривої DTG (рис. 3), а саме наявність помітного екзоефекту починаючи з температури 225 °С, на який накладається менший за величиною ендоефект з максимумом в області 330 °С.

Відмічається також наявність двох суттєво відмінних стадій деструкції у процесі нагрівання досліджуваного зразку незахищеної деревини, а саме характерною є стадія інтенсивної втрати маси до температур 370-390 °С, яка може бути зумовлена утворенням і полумєним горінням газоподібних продуктів, та повільніша стадія (за більш висо-

ких температур – після того, як величина відносної втрати маси вже досягла 60-70%), яка зумовлена здебільшого вигоранням карбонізованого залишку і характеризується більшим екзотермічним ефектом. Таке співвідношення величин термічних ефектів спостерігається, очевидно, внаслідок того, що полуменеве горіння (перша стадія) відбувається переважно за межами тигля і значно менше впливає на показання термопари, ніж гетерогенний процес окислення карбонізованого залишку на межі розділу “тверда речовина - газ” (друга стадія).

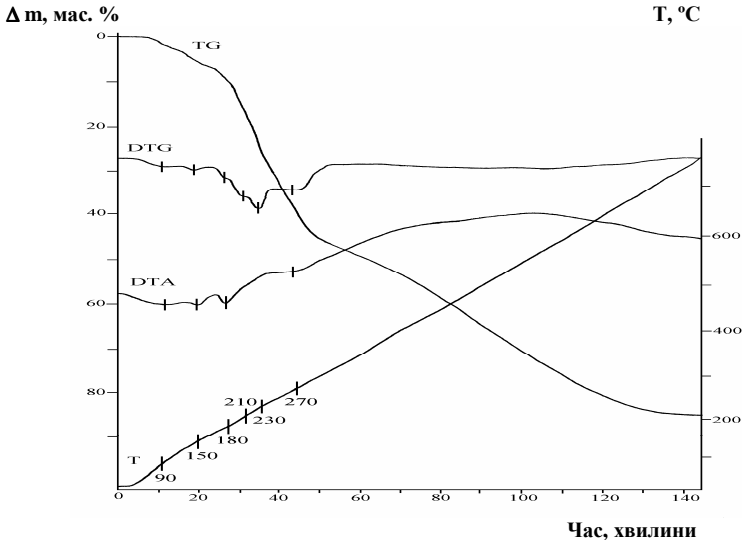


Рис. 4 – Криві термогравіметричного аналізу зразків соснової деревини, обробленої вогнезахисним засобом МС, в нормальній повітряній атмосфері

Окремого аналізу потребують зміни характеру кривих термогравіметричного аналізу зразків деревини (особливо кривих TG і DTA), що проявляються для деревини, обробленої вогнезахисними засобами МС і ДСА-1 (рис.4, 5). Для них практично не змінюється температура початку термоокиснювальної деструкції деревини (200-205 °С) і температура, за якої спостерігається максимальна швидкість деструкції (210-325 °С); величина цієї швидкості також суттєво не змінюється (максимальні відхилення відповідних кривих DTG близькі за величиною). Натомість процеси деструкції на другій стадії у значній мірі залежать від природи вогнезахисної композиції: в міру її вогнезахисної дії сповільнюється втрата маси. Відповідно змінюється і вигляд кривих DTA, а саме зменшується висота і збільшується ширина піків, які ха-

рактизують протікання екзотермічних перетворень, внаслідок чого закінчення процесу термоокиснювальної деструкції фіксується за вищих температур.

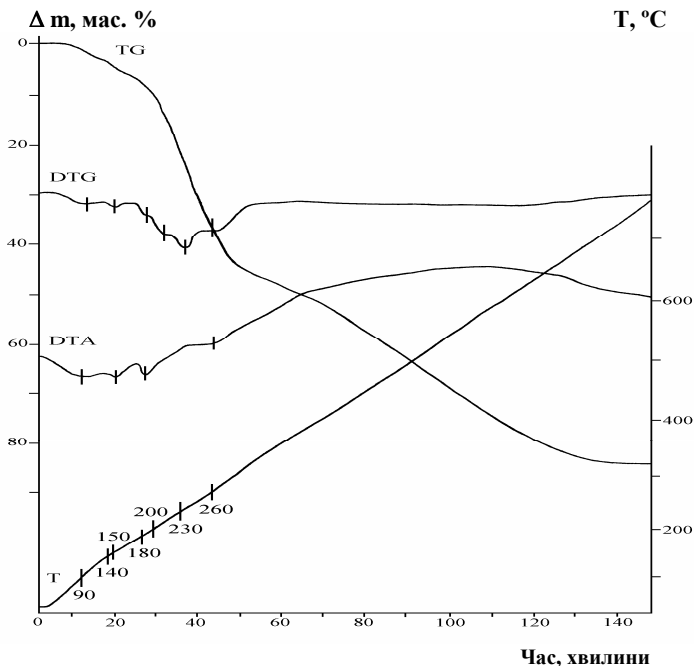


Рис. 5 – Криві термогравіметричного аналізу зразків соснової деревини, обробленої вогнезахисним засобом ДСА-1 в нормальній повітряній атмосфері

Така відмінність впливу вогнезахисних засобів на протікання деструкції на різних стадіях обумовлюється різними механізмами, за якими відбувається втрата маси зразків. Якщо на першій стадії йде переважно піроліз із відщепленням летких продуктів, швидкість якого не залежить від подальших хімічних перетворень цих продуктів, то на другій стадії швидкість втрати маси визначається кінетикою взаємодії карбонізованого залишку з окисником.

Але з отриманих термогравіметричних досліджень важко визначити ту чи іншу групу вогнезахисної ефективності, що відповідає просочувальному засобу МС та ДСА-1, тому були проведені спектроскопічні та хроматографічні дослідження.

Одним з методів, що уможливило оцінювати вогнегасну та вогнезахисну ефективність речовин є оптична спектроскопія, яка дозво-

ляє вивчати кінетику і механізм хімічної реакції, не порушуючи її. Даний метод застосовувався при вивченні дії на полум'я н-гептану водних розчинів неорганічних солей [6].

У роботах [7, 8] показано, що породження  $C_2$ -радикалів є результатом хімічних реакцій і дослідження впливу інгібіторів на випромінювання цих радикалів носить в основному якісний характер. При вивченні реакцій інгібірування в полум'ї задача зводиться до виявлення взаємодії інгібітору та продуктів його розкладу на радикали, які приймають участь у розгалуженні ланцюгової реакції. Було встановлено, що суттєвого зменшення інтенсивності випромінювання ОН-радикалів полум'я пропано-повітряної суміші від концентрації окремих інгібіторів не відбувається, але виявлено суттєвий вплив на інтенсивність випромінювання  $C_2$ -радикалів від концентрації тих же речовин.

Випромінювання полум'я фіксувалось за допомогою спектрометра СДЛ-1. За міру дії приймалось збільшення інтенсивності випромінювання смуги 4742  $\Delta$ , що належить  $C_2$ -радикалу.

Проведено дослідження сульфатів та фосфатів амонію на інтенсивність випромінювання  $C_2$ -радикалів полум'я н-гептану і показано, що із збільшенням концентрації розчинів солей, які подаються в палиник, інтенсивність випромінювання  $C_2$ -радикалів зростає (рис.6, а), а для сумішей цих солей проявляється підвищення спільної дії (рис.6, б). Але цього виявилось недостатньо для вивчення механізму вогнезахисної дії цих речовин на деревині.

З урахуванням результатів термогравіметричних досліджень процес термодеструкції зразків рослинної сировини проводили з використанням описаного вище обладнання в умовах, за яких утворення газоподібних продуктів відбувається з найбільшою швидкістю. Інтенсивне газовиділення починалось за температури 200-215  $^{\circ}\text{C}$ , за участі екзотермічних процесів температура зразка швидко зростала до 310-350  $^{\circ}\text{C}$ . Основна кількість (понад 90%) продуктів піролізу надходила в газозбірник в діапазоні 210-320  $^{\circ}\text{C}$ , у якому, за даними термогравіметричного аналізу, деструкція відбувається за механізмом відщеплення летких продуктів.

Одним з методів, який дає можливість визначення вогнезахисної ефективності просочувальних засобів для деревини є газохроматографічний аналіз. За наведеною раніше методикою були проведені дослідження та зібрані леткі продукти піролізу. Результати газохроматографічного аналізу одержаних горючих газових сумішей наведено в таблиці.



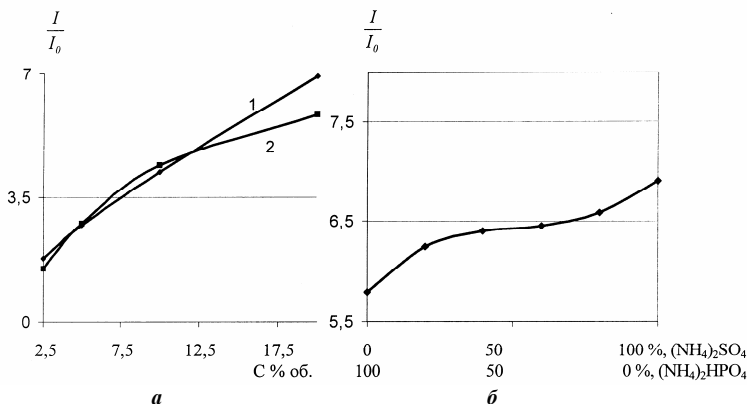


Рис.6:

$a$  – залежність інтенсивності випромінювання  $C_2$ -радикалів від концентрації розчинів солей, що подаються в палиник: 1 -  $(NH_4)_2HPO_4$ , 2 -  $(NH_4)_2SO_4$ ;  $б$  – залежність інтенсивності випромінювання  $C_2$ -радикалів від співвідношення концентрації розчинів солей, що подаються в палиник.

Якісний і кількісний склад газоподібних продуктів термічної деструкції деревини

Компонент	Вміст компонентів у продуктах деструкції, % об.		
	соснової деревини	соснової деревини, обробленої вогнезахисним складом МС	соснової деревини, обробленої вогнезахисною композицією ДСА-1
CO	39,08	15,9	12,84
CO <sub>2</sub>	51,93	-	-
CH <sub>4</sub>	6,05	0,58	сліди
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,45	-	-
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,19	-	-
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,32	-	-
H <sub>2</sub>	0,73	0,44	0,11
O <sub>2</sub>	0,26	-	-
N <sub>2</sub>	0,99	83,27	85,01

Як видно з таблиці, під час піролізу деревини, обробленої вогнезахисними засобами МС і ДСА-1, суміші продуктів деревини суттєво відрізняються за вмістом азоту та кількістю горючих газів. Після обробки деревини ДСА-1 в продуктах піролізу кількість водню зменшується в чотири рази, зовсім відсутній метан, зменшується кількість оксиду вуглецю, але збільшується кількість азоту. Ці результати можуть пояснити те, що після обробки деревини композицією ДСА-1, ефективність вогнезахисту деревини за ГОСТ 16363 відповідає I групі. Ефективність

вогнезахисного засобу МС, визначена за ГОСТ 16363, відповідає більш низькій – II групі.

Прикладом підтвердження на практиці ефективності застосування вогнезахисної деревини композицією ДСА-1 є пожежа, що сталася в м.Донецьку. В результаті порушення правил пожежної безпеки при виконанні будівельно-монтажних робіт виникло загоряння майже всієї покрівлі готелю “Донбас Палас”. Вогненна маса бітумної суміші та рубероїду звалилася на дерев’яні конструкції. Незважаючи на сприятливі умови, пожежа не набула розвитку, оскільки дерев’яні конструкції покрівлі, на які стікала бітумна суміш, були оброблені вогнезахисною композицією ДСА-1 і витримали термічне навантаження. Пожежні підрозділи швидко локалізували і загасили пожежу.

Таким чином, проведені дослідження за допомогою термогравіметрії, спектроскопії і газової хроматографії засвідчують, що механізм вогнезахисної ефективності різний для традиційних сольових антипіренів типу МС і нової композиції ДСА-1. Наявність полімерної плівки на деревині змінює процес термодеструкції, стає бар’єром для доступу в деревину кисню, що зменшує кількість горючих газів, які флегматизуються великою кількістю азоту. Крім того плівка впливає на всі процеси взаємодії антипірену і продуктів піролізу. Можна прогнозувати, що із збільшенням товщини полімерної плівки буде збільшуватись термін ефективного захисту деревини.

1.ДБН В.1.1-7-2002 Пожежна безпека об’єктів будівництва. – К.: Держбуд України, 2003.

2.ГОСТ 16363-98 Межгосударственный стандарт. Средства огнезащитные для древесины. Методы определения огнезащитных свойств. – К.: Изд-во стандартов, 2000.

3.Борисов П., Жартовский В., Харченко И. Направления совершенствования огнезащитной пропитки древесины // Бюллетень пожежної безпеки. Науково-технічні проблеми та рішення. Вип. 3. – К.: Пожінформтехніка”, 2000. – С. 21-23.

4.Тычино Н.А. Особенности практического применения огне- и биозащитных средств для пропитки древесины // Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Вып.6. – М.: ВНИИПО, 2002. – С.38-43.

5.Леонович А.А. Химический подход к проблеме снижения пожароопасности древесных материалов // Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Вып. 3. – М.: ВНИИПО, 1996. – С.10-14.

6.Тропінов О.Г., Носіченко О.І., Антонов А.В. Дослідження інгібіруючої здатності водних розчинів неорганічних солей / Проблеми пожежної безпеки / Під ред. А.В.Антонова. – К.: МВС України, 1995. – С.166-167.

7.Шварцман Н.А., Янговский С.А., Порсов М.И. Эффективная энергия активации пламени ингибированных пропановоздушных смесей // Ингибирование цепных газовых реакций: Материалы совещания по механизму ингибирования цепных газовых реакций. – Алма-Ата, 1971. – С. 90-101.

8.Янговский С.А., Шварцман Н.А., Порсов М.И. Влияние ингибиторов на нормальную скорость и спектральные характеристики предварительно перемешанного пропано-воздушного пламени // Проблемы горения и тушения. Ч.II. Пожарная техника и

тушение пожаров: Материалы II Всесоюзн. науч.-техн. конф. – М.: ВНИИПО, 1974. – С.19-32.

*Отримано 04.03.2004*

УДК 614.8

В.М.СТРІЛЕЦЬ, канд. техн. наук, П.Ю.БОРОДИЧ

*Академія цивільного захисту України, м.Харків*

В.Г.ІВАНОВ, канд. техн. наук

*Харківський національний університет радіоелектроніки*

## **ІМІТАЦІЙНА ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ ПОЖЕЖЕГАСІННЯ НА СТАНЦІЯХ МЕТРОПОЛІТЕНУ**

Показано можливість дослідження процесу пожежегасіння на станціях метрополітену за допомогою імітаційного моделювання, яке доцільно виконувати за допомогою апарата Е-мереж. Наведено модель початкового етапу гасіння пожежі і рятування людей на станціях метрополітену, а також розроблені рекомендації з організації цих робіт.

Станції метрополітену – це найскладніші в оперативно-тактичному відношенні об'єкти. Гасіння розвинених пожеж на них сполучено з великою кількістю організаційно-технічних заходів, зв'язаних зі зняттям напруги і допуском підрозділів на об'єкт, димовилучення з усіх споруд. Бойові дії по гасінню ускладнюються значним віддаленням підземних об'єктів від поверхні, труднощами в організації зв'язку, задимленням, можливим виходом з ладу кабельних комунікацій, висвітлення, тунельної вентиляції, ескалаторів, пристроїв забезпечення безпеки руху поїздів та ін. Прикладом служить пожежа, яка сталася навесні 2003 р. в метрополітені південнокорейського міста Тегу. Чоловік підпалив пакет з горючою рідиною та кинув його в вагон. Коли на місце трагедії прибули рятувальники, станція метрополітену була заповнена токсичним газом, що значно ускладнило рятувальні операції. Пожежа була ліквідована лише через 3 години. На пожежі загинуло 134 особи, ще 140 чоловік отримали опіки та травми різного ступеня важкості.

Дії по гасінню пожеж на станціях метрополітенів регламентуються відповідними нормативними документами [1], в яких поряд з діями пожежних розглядаються також питання їхньої взаємодії з адміністрацією об'єкта. Так, для керівництва аварійно-рятувальними роботами створюється штаб на чолі з одним із керівників метрополітену, куди включаються представники пожежно-рятувальної служби. Допуск підрозділів на станції метрополітену дозволяється після зняття напруги з усіх електроустановок, що знаходяться на ній, і пред'явлення письмового підтвердження про це.